

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-191337
(43)Date of publication of application : 17.07.2001

(51)Int.Cl. B29C 33/60
B29C 41/18
C08G 18/80
// B29K 75:00
B29L 31:30

(21)Application number : 2000-326619 (71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD
(22)Date of filing : 26.10.2000 (72)Inventor : OZASA SUNAO
TAKAYAMA SHIGEHISA
KON SHIGETO

(30)Priority
Priority number : 11307900 Priority date : 29.10.1999 Priority country : JP

(54) RELEASE AGENT COMPOSITION AND SLUSH MOLDING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a slush molding method capable of obtaining a slush molded object having a skin layer excellent in long-term durability of weatherability or heat resistance and chemical resistance, having no pinhole and good in appearance.

SOLUTION: A slush molding material consisting of a polyisocyanate regenerable compound (C) and a thermoplastic polyurethane resin (D) is introduced into a hot mold coated with a release agent composition consisting of a release agent (A) and an isocyanate regeneration accelerating agent (B) to be molded in a molten state while isocyanate is regenerated to crosslink the thermoplastic polyurethane resin (D).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-191337

(P2001-191337A)

(43)公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51)Int.Cl.⁷
B 2 9 C 33/60
41/18
C 0 8 G 18/80
// B 2 9 K 75:00
B 2 9 L 31:30

識別記号

F 1
B 2 9 C 33/60
41/18
C 0 8 G 18/80
B 2 9 K 75:00
B 2 9 L 31:30

マークコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-326619(P2000-326619)
(22)出願日 平成12年10月26日 (2000.10.26)
(31)優先権主張番号 特願平11-307900
(32)優先日 平成11年10月29日 (1999.10.29)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002288
三洋化成工業株式会社
京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(72)発明者 小笠 直
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内
(72)発明者 高山 繁久
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内
(72)発明者 今 重人
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 離型剤組成物およびスラッシュ成形方法

(57)【要約】

【課題】 耐候性や耐熱性等の長期耐久性、耐薬品性などに優れる表皮層を有し、しかもピンホールのない外観の良好なスラッシュ成形体を得ることのできる成形方法を提供する。

【解決の手段】 離型剤 (A) およびイソシアネート再生促進剤 (B) とからなる離型剤組成物を塗布したホットモールド内に、ポリイソシアネート再生性化合物 (C) および熱可塑性ポリウレタン樹脂 (D) からなるスラッシュ成形用材料を導入し、溶融成形するとともにイソシアネートを再生させて (D) を架橋せしめることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 離型剤(A)およびイソシアネート再生触媒(B)からなり、(B)の量が(A)と(B)の合計重量に基づいて1~50重量%であることを特徴とするモールドコート用離型剤組成物。

【請求項2】 (B)がデブロッキング触媒およびウレトジオニン解離触媒からなる群から選ばれる請求項1記載の組成物。

【請求項3】 (B)が有機スズ化合物、有機鉛化合物、有機チタン化合物およびアミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか記載の組成物を塗布したホットモールド内に、ポリイソシアネート再生性化合物(C)および熱可塑性ポリウレタン樹脂(D)からなるスラッシュ成形用材料を導入し、溶融成形するとともにイソシアネートを再生させて(D)を架橋せしめるることを特徴とするスラッシュ成形方法。

【請求項5】 同じモールド内にさらにポリウレタンフォーム原液を導入し発泡させてコア材を形成させる請求項4記載の成形方法。

【請求項6】 (C)が、ブロックドポリイソシアネート(c1)および/またはウレトジオニン基含有ポリイソシアネート誘導体(c2)である請求項4または5記載の成形方法。

【請求項7】 (D)が、数平均分子量が10,000~100,000、熱溶融開始温度が120~220°Cのポリウレタン樹脂である請求項4~6のいずれか5記載の成形方法。

【請求項8】 (D)が分子中に少なくとも1個の水酸基を含有するポリウレタン樹脂である請求項4~7のいずれか記載の成形方法。

【請求項9】 請求項4~8のいずれか記載の成形方法で成形されてなるスラッシュ成形体。

【請求項10】 スラッシュ成形体が自動車の内装材である請求項9記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はモールドコート用離型剤組成物およびそれを用いたスラッシュ成形方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 スラッシュ成形法は、複雑な形状(アンダーカット、深絞り等)の製品が容易に成形できること、肉厚が均一にできること、材料の歩留まり率が良いことなどの利点から、自動車の内装材等の用途に広く利用されており、最近では従来のポリ塩化ビニル系樹脂からなるものに比べて耐薬品性、耐光性等に優れる熱可塑性ポリウレタン樹脂とブロックドポリイソシアネートもしくはウレトジオニン基含有ポリイソシアネート誘導体な

どの架橋剤とからなるスラッシュ成形用材料が提案されている(例えば特開平11-12343号公報、特開平11-49948号公報など)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、熱可塑性ポリウレタン樹脂と上記の架橋剤とからなるスラッシュ成形用材料は、ソフト感、長期耐久性等は良好なもの、成形条件(成形温度等)によっては架橋が十分進行せず所望の物性が発現しなかったり、熱溶融時に架橋が進行しすぎて溶融粘度が上昇し、樹脂粉末間の気泡が抜けずピンホールができる成形体の外観を損ねるという問題点があった。本発明は、成形条件に大きく左右されることなく表皮層が均一かつ十分に架橋し、その結果成形性が良好で成形体の外観を損ねることがなく、耐光性や耐熱性等の長期耐久性、耐薬品性などに優れる成形体を得ることのできるスラッシュ成形方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、離型剤(A)およびイソシアネート再生触媒(B)からなり、(B)の量が(A)と(B)の合計重量に基づいて1~50重量%であることを特徴とするモールドコート用離型剤組成物:該組成物を塗布したホットモールド内に、ポリイソシアネート再生性化合物(C)および熱可塑性ポリウレタン樹脂(D)からなるスラッシュ成形用材料を導入し、溶融成形するとともにイソシアネートを再生させて架橋せしめることを特徴とするスラッシュ成形方法:並びに、該成形方法で成形されてなるスラッシュ成形体である。

【0005】

【作用】 本発明の離型剤組成物が塗布されたホットモールドとポリイソシアネート再生性化合物(C)を含有するスラッシュ成形材料とが接触することにより、該接触面において離型剤組成物中に含まれるイソシアネート再生触媒(B)の作用により該(C)のイソシアネートが再生されるとともに熱溶融する。これにより該接触面(成形体の表皮部近傍)の熱可塑性ポリウレタン樹脂(D)が急速かつ均一に架橋され、表皮部の耐薬品性(耐アルコール性等)、耐光性等が向上する。一方表層部近傍以外の部分は架橋反応の進行が遅く溶融粘度の上昇が少ないため、材料粒子間の気泡が充分に抜けきりピンホールのない外観の良好なスラッシュ成形体が形成される。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明のモールドコート用離型剤組成物は、離型剤(A)、イソシアネート再生触媒(B)および必要によりこれらを溶解する有機溶剤からなる。

【0007】 該離型剤(A)としては公知の離型剤が使

用できる。該(A)の具体例としては、例えばフッ素化合物型離型剤【リン酸トリバーフルオロアルキル(炭素数8~20)エステル、たとえばトリバーフルオロオクチルホスフェート、トリバーフルオロドデシルホスフェート等】;シリコーン化合物型離型剤(ジメチルポリシリコサン、アミノ変性ジメチルポリシリコサン、カルボキシル変性ジメチルポリシリコサン等)、脂肪酸エステル型離型剤【炭素数10~24の脂肪酸のモノもしくは多価アルコールエステル、たとえばブチルステアレート、硬化ひまし油、エチレングリコールモノスレアレート等】;脂肪族酸アミド型離型剤【炭素数8~24の脂肪酸のモノもしくはビスアミド、たとえばオレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンジアミンのジステアリン酸アミド等】;金属石鹼類(ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛等);天然もしくは合成ワックス類(パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等);およびこれらの2種以上の併用系が挙げられる。これらのうち好ましいのはフッ素化合物型離型剤およびシリコーン化合物型離型剤であり、さらに好ましいものはシリコーン化合物型離型剤のうちのポリジメチルシリコサンである。

【0008】イソシアネート再生触媒(B)は、後述のポリイソシアネート再生性化合物(C)のイソシアネート再生温度(解離温度)を低下させる作用をする化合物である。(B)にはデブロッキング触媒およびウレトジオニ解離触媒が含まれる。該(B)としては、有機金属化合物たとえば有機スズ化合物【トリメチルチニラウレート、トリメチルチニヒドロキサイド、ジメチルチニジラウレート、ジブチルチニジアセテート、ジブチルチニジラウレート、スタナスオクトエート、ジブチルチニマレートなど】;有機鉛化合物【オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、ナフテン酸鉛、オクテン酸鉛など】;その他の有機金属化合物【ナフテン酸コバルトなどのナフテン酸金属塩、フェニル水銀プロピオン酸塩など】;および3級アミン化合物たとえばトリエチレンジアミン、テトラアルキル(炭素数1~3)アルキレン(炭素数2~6)ジアミンたとえばテトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキシレンジアミン等、ジアザビシクロアルケン類たとえば1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBU(サンアプロ製、登録商標)]等、その炭酸塩および炭素数1~8の有機酸塩(ギ酸塩など)等、N-アルキル(炭素数1~8)置換モルホリンたとえばN-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等、アルキル基の炭素数1~8のトリアルキルアミンたとえばトリエチルアミン等;およびこれらの2種以上の併用系が挙げられる。これらのうち好ましいものは有機スズ化合物および3級アミン化合物であり、特に好ましいのはジブチルチニジラウレートおよびDBUである。該(B)の量は、(A)と(B)の

合計重量に基づいて、通常1~50重量%、好ましくは5~30重量%である。

【0009】必要により用いられる有機溶剤としては、例えば芳香族炭化水素系溶剤(トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリンなど);脂肪族もしくは脂環式炭化水素系溶剤(n-ヘキサン、n-ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサンなど);ハロゲン化炭化水素系溶剤(塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレンなど);エステル系もしくはエステルエーテル系溶剤(酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなど);エーテル系溶剤(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなど);ケトン系溶剤(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-n-ブチルケトン、シクロヘキサンなど);アルコール系溶剤(メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、2-エチルヘキシアルコール、ベンジルアルコールなど);アミド系溶剤(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなど);スルホキシド系溶剤(ジメチルスルホキシドなど);およびこれらの2種以上の混合溶剤が挙げられる。これらのうち好ましいものは、脂肪族もしくは脂環式炭化水素系溶剤およびケトン系溶剤系溶剤であり、特に好ましいものはn-ヘキサンおよびアセトンである。

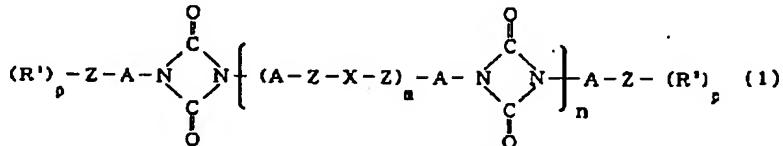
【0010】上記有機溶剤による離型剤組成物の希釈倍率は、通常5倍から500倍、好ましくは10倍~100倍である。

【0011】該離型剤組成物のモールド(金型)への塗布量(有効成分換算)は、通常0.05~10g/m²、好ましくは0.1~5g/m²、特に好ましくは0.2~3g/m²である。この範囲内でスラッシュ成形体の良好な離型性と十分な表面架橋が達成される。

【0012】本発明の成形方法が適用されるスラッシュ成形用材料に用いられるポリイソシアネート再生性化合物(C)としては、①有機ポリイソシアネート(c1-1)とブロック化剤(c1-2)とからのブロックドポリイソシアネート(c1)、②ウレトジオニ基含有ポリイソシアネート誘導体(c2)およびこれらの混合物が挙げられる。該(C)は成形時に加熱(たとえば120~250°C)されることでイソシアネートを再生し、熱可塑性ポリウレタン樹脂(D)中の活性水素含有基【例えばウレタン基、ウレア基、(D)の分子末端または側鎖の水酸基(通常1個以上、好ましくは2~4個有する)等】と反応する架橋剤として作用する成分である。該(C)のイソシアネート再生温度(解離温度)は前述

の(B)を存在させることにより(C)単独の場合に比べ20~30°C低下させることができる。

【0013】上記における(c1-1)としては、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)2~12の脂肪族ポリイソシアネート【エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトエチルカプロエート等】；炭素数4~15の脂環式ポリイソシアート【イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート等】；炭素数8~12の芳香脂肪族ポリイソシアネート【キシリレンジイソシアネート(XDI)、α,α,α',α'-テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMADI)等】；芳香族ポリイソシアネート【トリレンジイソシアネート(TDI)、ジエチルベンゼンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ナフチレンジイソシアネート等】；これらのポリイソシアネートの変性物(カルボジイミド基、ウレトジオン基、イソシアヌレート基、ピュレット基、ウレタン基等を含有する変性物またはプレポリマー)；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。



【0018】[式中、R¹およびR²はそれぞれ独立に炭素数1~8のアルキル基、Aはジイソシアネート残基、Zはpが1のときはウレタン基またはウレア基、pが2のときはウレア基、Xは炭素数2~10の2価アルコールまたはジアミンの残基、pは1または2、mは0または1~60の整数、nは1~60の整数を表す。]

【0019】上記一般式(1)において、R¹およびR²を構成する炭素数1~8の1価アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール等が挙げられる。モノアミンとしてはブチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン等が挙げられる。これらのうち好ましいものは1価のアルコールである。R¹およびR²は同一でも異なってもよい。Xを構成する炭素数2~10の2価アルコールとしてはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール等が挙げられる。ジアミンとしてはエチレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソフォロンジアミン等が挙げられる。これらのうち好ましいものは2価のアルコールである。Aを構成する有機ジイソシアネートとしては

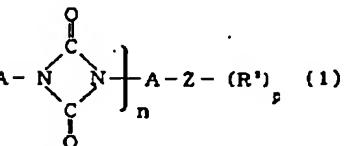
【0014】(c1-1)のイソシアネート基数は通常2以上、好ましくは3~4である。該(c1-1)として好ましいものは、IPDIのイソシアヌレート変性体、HDIのイソシアヌレート変性体およびHDIのピュレット変性体である。

【0015】ブロック化剤(c1-2)としては、オキシム類【アセトオキシム、ブタノンオキシム、メチルエチルケトンオキシム等】；ラクタム類【γ-ブチロラクタム、ε-カプロラクタム、γ-バレロラクタム等】；アルコール類【メタノール、エタノール等】；フェノール類【フェノール、クレゾール、エチルフェノール、キシレノール、ジブロピルフェノール、ジ-tert-ブチルフェノール、トリメチルフェノール等】；活性メチレン化合物【マロン酸ジエチル、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル等】；が挙げられる。このうち好ましいのはラクタム類であり、特に好ましいものはε-カプロラクタムである。

【0016】上記のウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体(c2)は、3分子以上のジイソシアネートがウレトジオン基により結合し、分子末端のイソシアネート基が封止剤により封止されたものであり、下記一般式(1)で表される化合物である。

【0017】

【化1】



前記(c1-1)として例示したジイソシアネートおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族および脂環族ジイソシアネートである。nは通常1~60、好ましくは6~40の整数である。nが60を越えるとスラッシュ成形用材料の熱溶融性を低下させる。該(c2)の数平均分子量(GPC測定による。以下同様)は通常500~10,000、好ましくは1,000~7,000である。

【0020】該(c2)の製造方法は特に限定されず公知の方法を用いてよく、以下の方法が例示できる。

- ①有機ジイソシアネートをウレトジオン化しウレトジオン基含有ポリイソシアネートを得た後、末端のイソシアネート基を下記記載の封止剤(d3)で封止する方法。
- ②過剰当量の有機ジイソシアネートと封止剤(d3)を予め混合しておき、ウレトジオン化と封止反応とを同時に進行する方法。
- ③過剰当量の有機ジイソシアネートと炭素数2~10のグリコールおよび/または炭素数2~10のジアミンとをあらかじめ混合しておき、ウレタン化および/またはウレア化するとともにウレトジオン化しウレトジオン基

含有ポリイソシアネートを得た後、末端のイソシアネート基を封止剤 (d 3) で封止する方法。

④過剰当量の有機ジイソシアネートと炭素数2~10のグリコールおよび/または炭素数2~10のジアミンと封止剤 (d 3) をあらかじめ混合しておき、ウレタン化および/またはウレア化とウレトジオニ化と封止反応とを同時に行う方法。

これらの方法のうち工業的見地から好ましいものは①および④の方法である。

【0021】ウレトジオニ化反応の温度は通常100~200°C、好ましくは150~190°Cである。反応時間は反応温度170°Cで通常10~60分、好ましくは20~40分である。ウレトジオニ化反応を行う際に、必要により公知の触媒を使用することができる。該触媒の具体例としては、前述の(B)として例示したものが挙げられる。触媒の使用量は特に限定はないが(c 2) 100重量部当り、通常0.001~0.05重量部である。

【0022】本発明においてポリイソシアネート再生性化合物 (C) として好ましいものは、該 (C) が加熱されてイソシアネートを再生した際に揮発成分が発生しないウレトジオニ基含有ポリイソシアネート誘導体 (c 2) であり、特に好ましいものは脂環族ジイソシアネートおよび脂肪族ジイソシアネートからなるウレトジオニ基含有ポリイソシアネート誘導体である。

【0023】該 (C) の使用量は後述する熱可塑性ポリウレタン樹脂 (D) 100重量部当り、通常0.5~2.0重量部、好ましくは3~10重量部である。2.0重量部を越えるとスラッシュ成形後の成形シートの柔軟性が低下する。

【0024】本発明で用いられる熱可塑性ポリウレタン樹脂 (D) としては、過剰のジイソシアネート (d 1) と、数平均分子量500~10,000の高分子ジオール (d 2) および必要により低分子ポリオール (d 3) とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (d) に、脂肪族系ジアミン (e 1) および脂肪族モノアミン (e 2) を反応させることにより得られるものが挙げられる。

【0025】該 (D) を構成するジイソシアネート (d 1) としては、前記 (c 1-1) として例示したジイソシアネートおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。該 (d 1) として好ましいものは脂肪族ジイソシアネートおよび脂環式ジイソシアネートであり、特に好ましいものはHDI、IPDI および水添MDIである。

【0026】(D) を構成する高分子ジオール (d 2) としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオールが挙げられる。

【0027】上記ポリエステルジオールとしては、例えば①低分子ジオールとジカルボン酸との縮合重合によるもの；②低分子ジオールを開始剤としてラクタノマ

ーを開環重合したもの；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0028】上記低分子ジオールとしては、例えば脂肪族ジオール類 [エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなど]；環状基を有するジオール類 [1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、m-またはp-キシリレングリコールなど]；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0029】上記①のジカルボン酸の具体例としては、炭素数2~12の脂肪族ジカルボン酸 [コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など]；炭素数8~15の芳香族ジカルボン酸 [テレフタル酸、イソフタル酸など]；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0030】上記②のラクトンとしては炭素数4~12のラクトン (γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン、γ-バレロラクトンなど) が挙げられる。

【0031】ポリエーテルジオールとしては、2個の活性水素原子を有する化合物 (たとえば前記低分子ジオール、2価のフェノール類など) にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物があげられる。

【0032】上記2価のフェノール類としてはビスフェノール類 [ビスフェノールA、ビスフェノールSなど]；单環2価フェノール [カテコール、ハイドロキノンなど] などが挙げられる。

【0033】アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド (以下EOと略記)、プロピレンオキサイド (以下POと略記)、1,2-、1,3-、1,4-もしくは2,3-ブチレンオキサイド、ステレンオキサイドおよびこれらの2種以上の併用系 (ブロックまたはランダム付加) が挙げられる。

【0034】これらのうち好ましいものは、低分子ジオールにアルキレンオキサイドが付加したものであり、さらに好ましくはPOが付加したものである。

【0035】これら高分子ジオールのうちで好ましいものはポリエステルジオールであり、さらに好ましくは低分子ジオールとジカルボン酸との重縮合物である。

【0036】(d 2) の数平均分子量は通常500~10,000、好ましくは700~5,000、さらに好ましくは800~3,000である。数平均分子量が500未満ではソフト感の良好な成型物が得られず、10,000を越えると所望の強度が発現しない。

【0037】高分子ジオール (d 2) と共に必要により低分子ジオール (d 3) を併用することができる。該 (d 3) としては、前記ポリエステルジオールの出発物質として例示した化合物が使用できる。

【0038】熱可塑性ポリウレタン樹脂 (D) の製造において、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー

(d) を形成する際の (d 1)、(d 2) および (d 3) のモル比は、(d 1) 1モルに対し、(d 2) は通常0.3~0.8モル、好ましくは0.2~0.5モル、(d 3) は通常0~0.3モル、好ましくは0.05~0.15モルである。また、該ウレタンプレポリマー (d) の遊離イソシアネート (NCO) 基含量は通常1~10重量%、好ましくは3~6重量%である。

【0039】(D) を構成するジアミン (e 1) としては、炭素数が4~15の脂環族ジアミン [4, 4' 一ジアミノ-3, 3' 一ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4' 一ジアミノ-3, 3' 一ジメチルジシクロヘキシル、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等]；炭素数が2~12の脂肪族ジアミン [エチレンジアミン、ヘキサンジアミン、水酸基含有ジアミン(たとえばN-アミノエチルエタノールアミン等)等]；炭素数が8~12の芳香脂肪族ジアミン [キシリレンジアミン、 α , α , α' , α' 一テトラメチルキシリレンジアミン等] が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂環族ジアミンおよび脂肪族ジアミンであり、特に好ましいものはイソフォロンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンである。

【0040】(D) を構成するモノアミン (e 2) としては、アルキル基の炭素数1~8のモノもしくはジアルキルアミン [エチルアミン、プロピルアミン、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等]；アルカノール基の炭素数2~4のモノもしくはジアルカノールアミン [モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等] が挙げられる。これらのうち好ましいものは (D) に水酸基を導入できるアルカノールアミンであり、さらに好ましいものはジアルカノールアミン、とくにジエタノールアミンである。

【0041】(D) を構成する (e 1) と (e 2) の割合は、プレポリマー (d) のNCO基1当量あたり、(e 1) は通常0.2~0.7当量、好ましくは0.3~0.6当量であり、(e 2) は通常0.02~0.2当量、好ましくは0.05~0.15当量である。

【0042】(D) は分子末端または側鎖に少なくとも1個、好ましくは2~4個またはそれ以上の水酸基を有することが好ましい。(D) に水酸基を導入する方法としては、たとえば (e 1) の少なくとも一部に水酸基含有ジアミンを用いる方法および/または (e 2) の少なくとも一部にアルカノールアミンを用いる方法が挙げられる。

【0043】(D) の数平均分子量は、通常10,000~100,000、好ましくは20,000~60,000である。数平均分子量が20,000未満では所望の樹脂強度が得られず、100,000を越えると、(D) の熱溶融時の粘度が高くなり成形性が悪くなる。該 (D) は粉体状で用いられる。(D) の粉体はたとえ

ば特開平11-49948号公報に記載の方法で製造することができる。粉体の平均粒径は通常100~400μmである。

【0044】また、該 (D) の示差走査熱量計 (DSC) で測定される熱溶融開始温度は、通常120~220°C、好ましくは150~200°Cである。熱溶融開始温度がこの範囲内のものが物性および外観の優れた成形体を与える。

【0045】本発明で用いられるスラッシュ成形用材料は前記 (C) と該 (D) とを必須構成成分としてなる。

【0046】該 (C) は、(D) と粉体混合してもよく、また、(D) を形成させるときに予め (d) 、(e 1) または (e 2) のいずれかに含有させておいてよい。

【0047】上記スラッシュ成形材料には、通常、可塑剤、顔料、安定剤、ブロッキング防止剤などの添加剤が配合される。

【0048】上記可塑剤としては、フタル酸エステル [フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等]；脂肪族2塩基酸エステル [アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等]；トリメリット酸エステル [トリメリット酸トリー-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等]；磷酸エステル [リン酸トリー-2-エチルヘキシル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等]；脂肪酸エステル [オレイン酸ブチル等]；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいのはフタル酸エステルおよびトリメリット酸エステルであり、特に好ましいものはフタル酸ジイソデシル、トリメリット酸トリ(2-エチルヘキシル) およびトリメリット酸トリイソデシルである。該可塑剤の量は、スラッシュ成形用材料100重量部当たり、通常0~30重量部、好ましくは5~20重量部である。

【0049】上記顔料としては特に限定されず、公知の有機顔料および/または無機顔料を使用することができる。有機顔料としては、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられ、無機系顔料としては、クロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、金属塩類(硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、磷酸塩等)、金属粉末、カーボンブラック等が挙げられる。該顔料の量は、スラッシュ成形用材料100重量部当たり、通常0~5重量部、好ましくは1~3重量部である。

【0050】上記安定剤としては公知の酸化防止剤および/または紫外線吸収剤を使用することができ、スラッシュ成形用材料100重量部あたり、通常0~5重量部、好ましくは0.01~3重量部の割合で配合される。酸化防止剤としては、フェノール系 [2, 6-ジ- α -ブチル- ρ -クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニ

ソール等]、ビスフェノール系[2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)等]、リン系[トリフェニルfosファイト、ジフェニルイソデシルfosファイト等]およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。また、紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系[2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等]、ベンゾトリアゾール系[2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等]、サリチル酸系[フェニルサリシレートなど]、ヒンダードアミン系[ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート等]およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0051】上記ブロッキング防止剤としては特に限定されず、公知の無機系ブロッキング防止剤または有機系ブロッキング防止剤を使用することができる。無機系ブロッキング防止剤としてはシリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム等が挙げられ、有機系ブロッキング防止剤としては粒子径10μm以下の熱硬化性樹脂(例えば、熱硬化性ポリウレタン樹脂、グアナミン系樹脂、エポキシ系樹脂等)および粒子径10μm以下の熱可塑性樹脂(例えば、熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂等)が挙げられる。これらのうち好ましいものは無機系ブロッキング防止剤であり、特に好ましいものはシリカである。該ブロッキング防止剤の量は、スラッシュ成形材料100重量部当たり、通常0~3重量部、好ましくは0.5~2重量部である。

【0052】該スラッシュ成形用材料には、さらに必要に応じて他の公知の添加剤(例えば内部離型剤、カップリング剤、滑剤、難燃剤等)を任意に含有させることができる。これらの他の添加剤の含有量はスラッシュ成形用材料100重量部当たり、通常20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。

【0053】該スラッシュ成形用材料に上記添加剤を含有させる方法は特に限定されないが、たとえば以下の方法が例示できる。

① (D)を製造する際に、(d)中に(C)とともに可塑剤、顔料および安定剤を予め含有させておき、得られた樹脂組成物の粉体とブロッキング防止剤を混合する方法。

② (C)および(D)からなる粉体混合物に可塑剤、顔料およびブロッキング防止剤を一括混合する方法。

③ (C)および(D)からなる粉体混合物に可塑剤、顔料および安定剤を混合した後、最後にブロッキング防止剤を混合する方法。

これらのうち特に好ましいのは、粉体流動性の良好な樹脂粉体組成物が得られる点で③の方法である。

【0054】上記樹脂粉体組成物の製造における樹脂粉末等の粉体混合温度は、通常100°C以下、好ましくは

70°C以下、特に好ましくは50°C以下である。混合温度が100°Cを超えると、樹脂粉末同士が融着し所望の粒子径の樹脂粉体組成物が得られない。また、混合時間は特に限定されないが、通常1~20分、好ましくは2~10分である。

【0055】上記樹脂粉体組成物の製造装置は特に限定されず、公知の粉体混合装置を使用することができる。該粉体混合装置の具体例としては、高速剪断混合装置[三井鉱山(株)製「ヘンシェルミキサー」、深江工業(株)製「ハイスピードミキサー」等]、低速混合装置[ホソカワミクロン(株)製「ナウタミキサー」等]などが挙げられる。

【0056】本発明のスラッシュ成形方法において、ホットモールドの温度は通常190~250°C、好ましくは200~230°Cである。溶融成形の温度は通常150~220°C、好ましくは170~210°Cである。また、脱型温度は通常60°C以下、好ましくは50°C以下である。

【0057】また、該スラッシュ成形方法における離型剤組成物とスラッシュ成形用材料の比率は重量基準で通常(0.005~1):100、好ましくは0.01~0.5:100であり、また、(B)と(C)の比率は重量基準で通常(0.01~5):100、好ましくは(0.02~3):100である。

【0058】本発明のスラッシュ成形方法の手順の一例を示せば以下のとおりである。先ずモールド(金型)に離型剤組成物を60°C以下でエアースプレー、刷毛塗り等の方法で塗布し、この金型を熱砂加熱、オイル加熱等により加熱する。次いで金型内にスラッシュ成形用材料を導入し、15~45秒間保持(粉付け)した後余剰の該材料を除去し、さらに通常60~300秒、好ましくは70~120秒間保持して材料の溶融を完結させたのち、金型を水冷法等により冷却、脱型することによりスラッシュ成形体(通常1~2mmの厚さのシート)が得られる。また、該シートを取り出すことなく同じ金型内にさらにポリウレタンフォーム原液を導入し、発泡させてコア材を形成させた後に脱型することで該スラッシュ成形体からなる表皮層を有する部材(例えば自動車のインストルメントパネル、コンソールボックス、アームレストなど)を製造することができる。ポリウレタンフォームとしては密度が0.02~0.5g/cm³の軟質フォームおよび半硬質フォームが挙げられる。

【0059】本発明の成形方法を用いて得られるスラッシュ成形体は、表皮部の耐薬品性、耐光性等の耐久性に優れ、しかもピンホールの発生がない。したがって該成形体はとくに自動車の内装材として好適に用いることができるほか、ソファー等の室内家具の材料としても有用である。

【0060】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する

が、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において部は重量部、%は重量%を示す。

【0061】[離型剤組成物の製造]

製造例1

ジメチルポリシロキサン【信越化学(株)】製「SH-200」30部、ジブチルチングラウレート10部およびアセトン960部を均一に混合した。これを離型剤組成物(F1)とする。

【0062】製造例2

ジメチルポリシロキサン【信越化学(株)】製「SH-200」30部、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7【サンアプロ(株)】製「DBU」10部およびアセトン960部を均一に混合した。これを離型剤組成物(F2)とする。

【0063】比較製造例1

ジメチルポリシロキサン【信越化学(株)】製「SH-200」30部とアセトン970部とを均一に混合した。これを比較の離型剤組成物(F')とする。

【0064】[スラッシュ成形用材料の製造]

製造例3

搅拌棒および温度計を備えた4つロフラスコに、ヒドロキシル価が5.4のポリブチレンアジペートジオール2078部を投入し、3mmHgの減圧下で110°Cに加熱して1時間脱水を行った。続いてエチレングリコール24.9部およびIPDI778部を投入し、120°Cで8時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート含量は4.09%であった。プレポリマー50部に、イソホロンジアミン(IPDA)とメチルエチルケトン(MEK)の反応物(ケチミン化物)5.62部およびジエタノールアミン0.35部を加え均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液250部を添加し、ウルトラデスパーザー(ヤマト科学製)を使用し、回転数6000rpmで1分間混合した。さらに3時間搅拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い樹脂粉末を調製した。この樹脂粉末は平均粒径150μm、DSCによる溶融開始温度130°C、メルトイントデックス(200°C、2.16Kg)90g/10分であった。次いでヘンシェルミキサー【三井鉱山(株)】内に、該樹脂粉末100部とジイソデシルフタレート15部、耐光安定剤[DIC-TBS:大日本インキ化学工業(株)製]0.5部、酸化チタン【「タイペークR-820」、石原産業(株)製】2部、ボールミル式粉碎機にて粉碎したウレトジオニン基含有ポリイソシアネート誘導体【ヒュルスジャパン(株)】製「VESTAGON BF1540」2.5部とを仕込み、25°C、300rpmで10分間混合した後、シリカ【「サイリシア435」、富士シリシア化学(株)製】1部を仕込み、さらに3000rpmで1分間混合し、着色樹脂粉末(D2)を調製した。

脂粉末(D1)を調製した。

【0065】製造例4

搅拌棒および温度計を備えた4つロフラスコに、ヒドロキシル価が5.4のポリブチレンアジペートジオール2078部を投入し3mmHgの減圧下で110°Cに加熱して1時間脱水を行った。続いてエチレングリコール24.9部およびIPDI778部を投入し、120°Cで8時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート含量は4.09%であった。プレポリマー50部に、IPDAとMEKの反応物(ケチミン化物)5.62部およびジエタノールアミン0.35部を加え均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液250部を添加し、ウルトラデスパーザー(ヤマト科学製)を使用し、回転数6000rpmで1分間混合した。さらに3時間搅拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い樹脂粉末を調製した。この樹脂粉末は平均粒径150μm、DSCによる溶融開始温度130°C、メルトイントデックス(200°C、2.16Kg)90g/10分であった。次いでヘンシェルミキサー【三井鉱山(株)】内に、該樹脂粉末100部とジイソデシルフタレート15部、耐光安定剤[DIC-TBS:大日本インキ化学工業(株)製]0.5部、酸化チタン【「タイペークR-820」、石原産業(株)製】2部、ボールミル式粉碎機にて粉碎したウレトジオニン基含有ポリイソシアネート誘導体【ヒュルスジャパン(株)】製「VESTAGON BF1540」2.5部とを仕込み、25°C、300rpmで10分間混合した後、シリカ【「サイリシア435」、富士シリシア化学(株)製】1部を仕込み、さらに3000rpmで1分間混合し、着色樹脂粉末(D2)を調製した。

【0066】実施例1

製造例1で得た(F1)を有効成分が約1g/m²になるようにスプレー塗布した金型を220°Cに加熱し、そこに製造例3で得た(D1)を導入し、30秒間接触させたのち余剰の(D1)を除き、さらに90秒間熱溶融後、金型を水冷したのち脱型し成形シート1(厚さ約1mm、以下同様)を得た。

【0067】実施例2

実施例1において、(D1)に代えて製造例4で得た(D2)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、成形シート2を得た。

【0068】実施例3

実施例1において、金型温度を200°Cとした以外は実施例1と同様の操作を行い、成形シート3を得た。

【0069】実施例4

実施例2において、(F1)に代えて(F2)を同量用いた以外は実施例2と同様の操作を行い、成形シート4を得た。

【0070】比較例1

実施例1において、(F1)に代えて比較製造例1で得た(F')を同量用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、比較のための成形シート5を得た。

【0071】比較例2

比較例1において、金型温度を200°Cとした以外は比較例1と同様にして、比較のための成形シート6を得

判定基準 良好：20μm以上のピンホールがない

不良：20μm以上のピンホールが多数ある

耐エタノール性：成形シート表面にJIS1級のエタノール0.1mlを点滴し、室温で10分間放置後さらに60°Cの乾燥機に30分入れ、エタノールを取り除いた（揮発させた）後、外観の変化の有無を目視判定した。

判定基準 ○：外観変化なし
×：外観変化あり

【0073】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
成形シート番号	1	2	3	4	5	6
シート外観	良好	良好	良好	良好	不良	良好
耐エタノール性	○	○	○	○	○	×

【0074】

【発明の効果】本発明の成形方法を用いることにより、成形体表皮部の耐薬品性が良好でしかもピンホールのないスラッシュ成形体を容易に得ることが可能となる。上

た。

【0072】性能試験例

得られた成形シート1～6について下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表1に示す。

成形シート外観：シート表面のピンホールの有無を30倍の拡大鏡を用いて下記基準により目視判定した。

【表1】

記効果を奏すことから本発明の方法で得られるスラッシュ成形体は、とくに自動車の内装材に好適に用いることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成13年1月25日(2001.1.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、離型剤(A)およびイソシアネート再生触媒(B)からなり、(B)の量が(A)と(B)の合計重量に基づいて1～50重量%であることを特徴とするモールドコート用離型剤組成物：該組成物を塗布したホットモールド内に、ポリイソシアネート再生性化合物(C)および熱可塑性ポリウレタン樹脂(D)からなるスラッシュ成形用材料を導入し、溶融成形するとともにイソシアネートを再生させて(D)を架

橋せしめることを特徴とするスラッシュ成形方法：並びに、該成形方法で成形されてなるスラッシュ成形体である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】必要により用いられる有機溶剤としては、例えば芳香族炭化水素系溶剤(トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリンなど)；脂肪族もしくは脂環式炭化水素系溶剤(n-ヘキサン、n-ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサンなど)；ハロゲン化炭化水素系溶剤(塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレンなど)；エステル系もしくはエスチルエーテル系溶剤(酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテ

ト、エチルセロソルブアセテートなど) ; エーテル系溶剤 (ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなど) ; ケトン系溶剤 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサンなど) ; アルコール系溶剤 (メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコールなど) ; アミド系溶剤 (ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなど) ; スルホキシド系溶剤 (ジメチルスルホキシドなど) ; およびこれらの2種以上の混合溶剤が挙げられる。これらのうち好ましいものは、脂肪族もしくは脂環式炭化水素系溶剤およびケトン系溶剤であり、特に好ましいものはn-ヘキサンおよびアセトンである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】該(c2)の製造方法は特に限定されず公知の方法を用いてよく、以下の方法が例示できる。

- ①有機ジイソシアネートをウレトジオニ化しウレトジオニ基含有ポリイソシアネートを得た後、末端のイソシアネート基を封止剤 (前記1価アルコールまたはモノアミン) で封止する方法。
- ②過剰当量の有機ジイソシアネートと封止剤を予め混合しておき、ウレトジオニ化と封止反応とを同時に行う方法。
- ③過剰当量の有機ジイソシアネートと炭素数2~10のグリコールおよび/または炭素数2~10のジアミンとをあらかじめ混合しておき、ウレタン化および/または

ウレア化するとともにウレトジオニ化しウレトジオニ基含有ポリイソシアネートを得た後、末端のイソシアネート基を封止剤で封止する方法。

④過剰当量の有機ジイソシアネートと炭素数2~10のグリコールおよび/または炭素数2~10のジアミンと封止剤とをあらかじめ混合しておき、ウレタン化および/またはウレア化とウレトジオニ化と封止反応とを同時に行う方法。これらの方法のうち工業的見地から好ましいものは①および③の方法である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】(D)の数平均分子量は、通常10,000~100,000、好ましくは20,000~60,000である。数平均分子量が10,000未満では所望の樹脂強度が得られず、100,000を越えると、(D)の熱溶融時の粘度が高くなり成形性が悪くなる。該(D)は粉体状で用いられる。(D)の粉体はたとえば特開平11-49948号公報に記載の方法で製造することができる。粉体の平均粒径は通常100~400μmである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】また、該スラッシュ成形方法における離型剤組成物とスラッシュ成形用材料の比率は重量基準で通常(0.005~1):100、好ましくは(0.01~0.5):100であり、また、(B)と(C)の比率は重量基準で通常(0.01~5):100、好ましくは(0.02~3):100である。